

1/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010591922

WPI Acc No: 1996-088875/199610

Related WPI Acc No: 2003-571534

XRAM Acc No: C96-028776

Low linear thermal expansion coefft. alkali zinc silicate
glass ceramics or glasses - useful as dental materials, can be sintered
at low temps. and contain no physiologically harmful boron or antimony
oxide

Patent Assignee: IVOCCLAR AG (IVOC-N); IVOCCLAR VIVADENT AG (IVOC-N)

Inventor: FRANK M; HOELAND W; RHEINBERGER V; WEGNER S

Number of Countries: 011 Number of Patents: 010

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 695726 | A1 | 19960207 | EP 95250187 | A | 19950731 | 199610 B |
| DE 4428839 | A1 | 19960208 | DE 4428839 | A | 19940801 | 199611 |
| AU 9527227 | A | 19960215 | AU 9527227 | A | 19950727 | 199614 |
| CA 2154990 | A | 19960202 | CA 2154990 | A | 19950728 | 199620 |
| DE 4428839 | C2 | 19970123 | DE 4428839 | A | 19940801 | 199708 |
| US 5618763 | A | 19970408 | US 95507857 | A | 19950727 | 199720 |
| AU 699101 | B | 19981119 | AU 9527227 | A | 19950727 | 199907 |
| CA 2154990 | C | 20000125 | CA 2154990 | A | 19950728 | 200025 |
| EP 695726 | B1 | 20030702 | EP 95250187 | A | 19950731 | 200345 |
| | | | EP 20038836 | A | 19950731 | |
| DE 59510733 | G | 20030807 | DE 510733 | A | 19950731 | 200359 |
| | | | EP 95250187 | A | 19950731 | |

Priority Applications (No Type Date): DE 4428839 A 19940801

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; DE 2034393; EP 622342; GB 1022681; JP 56007708;
US 3907577

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------------------------------------------------|------|-----|----|-------------|------------------------------------|
| EP 695726 | A1 | G | 13 | C03C-010/00 | |
| Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI SE | | | | | |
| DE 4428839 | A1 | | 10 | C03C-010/00 | |
| AU 9527227 | A | | | C04B-035/16 | |
| CA 2154990 | A | | | C03C-010/00 | |
| DE 4428839 | C2 | | 11 | C03C-010/00 | |
| US 5618763 | A | | 7 | C03C-014/00 | |
| AU 699101 | B | | | C04B-035/16 | Previous Publ. patent AU 9527227 |
| CA 2154990 | C | E | | C03C-010/00 | |
| EP 695726 | B1 | G | | C03C-010/00 | Related to application EP 20038836 |
| Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI SE | | | | | |
| DE 59510733 | G | | | C03C-010/00 | Based on patent EP 695726 |

Abstract (Basic): EP 695726 A

An alkali Zn silicate glass ceramic contains; 52.0-63.5 wt.%
silica, 8.5-13.0 wt.% trivalent metal oxide, 0-20.5 wt.% K₂O, 1.5-20.0
wt.% Na₂O, 0-5.0 wt.% Li₂O, 2.0-8.0 (3.1-8.0) wt.% ZnO, 2.5-6.5 wt.%
divalent metal oxide, 0.5-6.0 wt.% TiO₂ and zirconia, 0-9.5 wt.% Sn
(IV) oxide, 0-4.0 wt.% PO₅, 0-2.0 wt.% fluorine, and 0-3.0 wt.% CeO₂.
The trivalent metal oxide comprises 0-13 wt.% alumina and 0-9.5 wt.% La
oxide, and the divalent metal oxide comprises 0-3.5 wt.% CaO, 0-4.5
wt.% BaO and 0-5 wt.% MgO.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Also claimed are: (i) the prepn. of the glass ceramics by thermal treatment of glass prepd. from the above components for 30-300 minutes at 600-900 deg. C, (ii) an alkali Zn silicate glass prepd. from the components, and (iii) a moulded dental prod. contg. the ceramic or glass.

USE - The ceramics or glasses are useful as dental material (components), esp. as repair materials for metal or fully-ceramic dental superstructures, pref. crowns, bridges or caps. The ceramics are also useful as repairs for inlays or as blend components for dental superstructure alloys (all claimed).

ADVANTAGE - The dental materials can be sintered at relatively low temps., have low linear thermal expansion coeffts., are highly translucent or opaque, possess excellent chemical resistance and do not contain physiologically unacceptable materials such as B2O3.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5618763 A

An alkali-zinc-silicate glass-ceramic comprising the following components by wt% - SiO₂ 52.0-63.5, Me(III)₂O₃ 8.5-13.0, K₂O 0-20.5, Na₂O 1.5-20.0, Li₂O 0-5.0, ZnO 3.6-8.0, Me(II)O 2.5-6.5, TiO₂ + ZrO₂ 0.5-6.0, SnO₂ 0-9.5, P₂O₅ 0-4.0, F 0-2.0, CeO₂ 0-3.0; where a) Me(III)₂O₃ is formed from 0 to 13% by wt. Al₂O₃ and 0 to 9.5% by wt. La₂O₃; and b) Me(II)O is formed from 0 to 3.5% by wt. CaO, 0 to 4.5% by wt. BaO and 0 to 5.0% by wt. MgO.

Dwg.0/0

Title Terms: LOW; LINEAR; THERMAL; EXPAND; COEFFICIENT; ALKALI; ZINC; SILICATE; GLASS; CERAMIC; GLASSES; USEFUL; DENTAL; MATERIAL; CAN; SINTER; LOW; TEMPERATURE; CONTAIN; NO; PHYSIOLOGICAL; HARM; BORON; ANTIMONY; OXIDE

Derwent Class: D21; L01

International Patent Class (Main): C03C-010/00; C03C-014/00; C04B-035/16

International Patent Class (Additional): A61K-006/02; A61K-006/027;

A61K-006/06; C03C-003/085; C03C-003/087; C03C-003/095; C03C-003/097

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D09-C01; L01-A08

Derwent Registry Numbers: 1506-U; 1517-U; 1520-U; 1521-U; 1531-U; 1544-U; 1694-U; 1941-U; 1966-U

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2004 Dialog, a Thomson business

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Patentschrift
①0 DE 44 28 839 C 2 ✓

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 03 C 10/00
A 61 K 6/02

- ②1 Aktenzeichen: P 44 28 839.5-45
②2 Anmeldetag: 1. 8. 94
②3 Offenlegungstag: 8. 2. 98
②5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 1. 97

DE 44 28 839 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- ⑦3 Patentinhaber:
Ivoclar AG, Schaan, LI
⑦4 Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

- ⑦2 Erfinder:
Frank, Martin, Dipl.-Ing., Schaan, LI; Rheinberger,
Volker, Dr., Vaduz, LI; Wegner, Susanne, Dipl.-Ing.,
88131 Lindau, DE; Höland, Wolfram, Prof. Dr.,
Schaan, LI

- ⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 41 38 875 C1
DE 40 31 188 A1
DE 39 11 480 A1
US 51 78 747
EP 04 68 435 A2
EP 01 55 564 A2

⑤4 Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramiken und -Gläser und Verfahren zur Herstellung der Glaskeramiken

⑤7 Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet,
daß sie die folgenden Komponenten enthält:

| Komponente | Gew.-% |
|-------------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 52,0 bis 63,5 |
| Me(III) ₂ O ₃ | 8,5 bis 13,0 |
| K ₂ O | 0 bis 20,5 |
| Na ₂ O | 1,5 bis 20,0 |
| Li ₂ O | 0 bis 5,0 |
| ZnO | 3,6 bis 8,0 |
| Me(II)O | 2,5 bis 6,5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ | 0,5 bis 6,0 |
| SnO ₂ | 0 bis 9,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 bis 4,0 |
| F | 0 bis 2,0 |

wobei

- a) die angegebene Menge Me(III)₂O₃ aus 0 bis 13 Gew.-%
Al₂O₃ und 0 bis 9,5 Gew.-% La₂O₃; und
b) die angegebene Menge Me(II)O aus 0 bis 3,5 Gew.-%
CaO, 0 bis 4,5 Gew.-% BaO und 0 bis 5,0 Gew.-% MgO
gebildet ist.

DE 44 28 839 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramiken und -Gläser und insbesondere solche, die sich aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften, wie im Bereich von $8,0$ bis $18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einstellbaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und niedrigen Verarbeitungstemperaturen als Dentalmaterial eignen.

In der Zahnheilkunde werden metallische Dentalrestaurationen üblicherweise mit keramischen Schichten verblendet, um das Aussehen der Restauration an das der natürlichen Zähne anzugleichen. Solche verblendeten Restaurationen werden auch als Verblendkeramiken oder Metallkeramiken bezeichnet. Um nun Spannungen zwischen dem Metallgerüst und der Keramikschicht zu vermeiden, ist es erforderlich, daß die Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Werkstoffe an die des Metalls angepaßt sind.

Es ist bekannt, daß leucithaltige Glaskeramiken sehr hohe lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Diese sind auf den Gehalt an Leucit zurückzuführen, welches durch gesteuerte Kristallisation aus einem entsprechenden Ausgangsglas gebildet wird.

Damit eine Dentalglaskeramik zum Verblenden der gesamten Bandbreite von verwendeten Dentalmetallen und -legierungen, wie z. B. Titan bis hin zu Legierungen mit hohem Goldgehalt, eingesetzt werden kann, ist es erforderlich, daß ihr Ausdehnungskoeffizient in einem breiten Bereich einstellbar ist. Sofern die Dentalglaskeramik zudem auch noch als Korrekturmateriale für Aufbrennkeramiken Verwendung finden soll, so sind weiter insbesondere tiefe Sintertemperaturen von weniger als 880°C und geeignete optische Eigenschaften, wie hohe Transluzenz, sehr wünschenswert.

Bekannte Glaskeramiken und Gläser erfüllen die Forderung nach in einem weiten Bereich einstellbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einer niedrigen Verarbeitungstemperatur häufig nicht. Zudem weisen die bekannten Dentalwerkstoffe in vielen Fällen physiologisch nicht völlig unbedenkliche Komponenten, wie z. B. Sb_2O_3 , auf oder es ist zwingend erforderlich, ihnen B_2O_3 zuzusetzen, um die für Dentalwerkstoffe gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Nach Untersuchungen der Erfinder an Grundgläsern des Systems $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ führen geringe B_2O_3 -Zusätze von ca. 3 Gew.-% zu einer unannehmbaren Verschlechterung der chemischen Beständigkeit und hohe B_2O_3 -Gehalte von ca. 12 Gew.-% zu einem zu geringen Ausdehnungskoeffizienten.

Dentalkeramische Werkstoffe mit Gehalt an B_2O_3 sind z. B. aus der DE-OS 39 11 460 und der DE-PS 41 38 875 bekannt. Diese Werkstoffe besitzen relativ niedrige Verarbeitungstemperaturen und können zur Verblendung von Dentallegierungen eingesetzt werden. Ihr Wärmeausdehnungskoeffizient kann jedoch lediglich im Bereich von ungefähr 13 bis $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eingestellt werden.

Weiter enthalten die Werkstoffe zwingend Sb_2O_3 , hingegen kein ZnO und kein ZrO_2 .

Ein keramischer Werkstoff zum Verblenden von metallischem Zahnersatz ist ebenfalls aus der DE-OS 40 31 168 bekannt. Auch wenn der Ausdehnungskoeffizient dieses Werkstoffes in einem Bereich von 8 bis $17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einstellbar sein soll, so enthält der Werkstoff dennoch 0,7 bis 2,5 Gew.-% B_2O_3 . Weiter ist in dem Werkstoff kein ZnO und kein ZrO_2 vorhanden.

Porzellanmassen mit einem hohen Gehalt an B_2O_3 von 7 bis 33 Gew.-% und Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 800°C sind aus der US-PS 5 176 747 bekannt. Diese Massen können als Dentalporzellan zur Verblendung von Titan oder Titan-Legierungen eingesetzt werden. Das verwendete B_2O_3 dient dabei sowohl zur Herabsetzung der Verarbeitungstemperatur als auch zur Herabsetzung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Darüber hinaus wird dem B_2O_3 auch ein Einfluß auf die Bindungsstärke zwischen Metallsubstrat und Keramik beigemessen. Ähnliche keramische Materialien mit einem Gehalt von 8 bis 17 Gew.-% B_2O_3 werden in der EP-A-468 435 beschrieben. Diese Materialien enthalten kein ZnO und können ebenfalls zur Verblendung von Dentalrestaurationen, wie Kronen, Brücken oder Prothesenteilen eingesetzt werden, welche aus Titan oder Titan-Legierungen hergestellt sind.

Weiter sind aus der EP-A-0 155 564 leucithaltige Glaskeramiken bekannt, die jedoch B_2O_3 und physiologisch nicht unbedenkliches Sb_2O_3 enthalten.

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, Glaskeramiken und Gläser zu schaffen, die bei niedrigen Temperaturen durch Sinterung verarbeitbar sind, einen im Bereich von insbesondere $8,0$ bis $18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einstellbaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und gleichzeitig vorteilhafte optische Eigenschaften, wie hohe Transluzenz und Opaleszenz, sowie eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit haben und dabei ohne Zusatz von B_2O_3 und/oder physiologisch nicht völlig unbedenkliche Komponenten erzeugt werden können und demgemäß sich in vorteilhafter Weise zur Anwendung in der Dentaltechnik eignen.

Diese Aufgabe wird durch die Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramik nach den Ansprüchen 1 bis 6 und das Alkali-Zink-Silicat-Glas nach Anspruch 9 gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik.

Die erfindungsgemäße Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramik und auch das erfindungsgemäße Alkali-Zink-Silicat-Glas sind dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthalten:

KomponenteGew.-%

| | | | |
|-------------------------------------|------|----------|----|
| SiO ₂ | 52,0 | bis 63,5 | 5 |
| Me(III) ₂ O ₃ | 8,5 | bis 13,0 | |
| K ₂ O | 0 | bis 20,5 | |
| Na ₂ O | 1,5 | bis 20,0 | 10 |
| Li ₂ O | 0 | bis 5,0 | |
| ZnO | 3,6 | bis 8,0 | |
| Me(II)O | 2,5 | bis 6,5 | 15 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ | 0,5 | bis 6,0 | |
| SnO ₂ | 0 | bis 9,5 | |
| P ₂ O ₅ | 0 | bis 4,0 | 20 |
| F | 0 | bis 2,0 | |

wobei

- a) die angegebene Menge Me(III)₂O₃ aus 0 bis 13 Gew.-% Al₂O₃ und 0 bis 9,5 Gew.-% La₂O₃; und
 b) die angegebene Menge Me(II)O aus 0 bis 3,5 Gew.-% CaO, 0 bis 4,5 Gew.-% BaO und 0 bis 5,0 Gew.-% MgO

gebildet ist.

Sowohl die Glaskeramik als auch das Glas bestehen im wesentlichen aus den zuvor genannten Komponenten.

Für einige der Komponenten der Glaskeramik und des Glases existieren bevorzugte Mengenbereiche. Diese können unabhängig voneinander gewählt werden und sind wie folgt:

KomponenteGew.-%

| | | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------------|----|
| SiO ₂ | 52,0 | bis 61,0 | 35 |
| Al ₂ O ₃ | 8,5 | bis 11,0 | 40 |
| La ₂ O ₃ | 0 | bis 2,0 | |
| K ₂ O | 0 | bis 15,0 | |
| Na ₂ O | 6,0 | bis 15,0 | 45 |
| Li ₂ O | 0 | bis 4,0 | |
| ZnO | 3,6 bis 7,0, insbesondere | 4,0 bis 7,0 | |
| CaO | 0,5 | bis 3,5 | 50 |
| BaO | 1,0 | bis 4,5 | |
| TiO ₂ | 0 | bis 2,8 | |
| ZrO ₂ | 0,5 | bis 5,0 | 55 |
| P ₂ O ₅ | 0 | bis 2,0 | |

Es ist ganz besonders bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Glaskeramik und das erfindungsgemäße Glas im wesentlichen frei von B₂O₃, Antimon- und/oder Bleiverbindungen sind.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Glases wird vorzugsweise so vorgegangen, daß geeignete Ausgangsmaterialien, wie z. B. Carbonate, Oxide und Fluoride, bei einer Temperatur im Bereich von 1350 bis 1650°C, vorzugsweise 1400 bis 1600°C, über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 4 Stunden, vorzugsweise eine Stunde bis 2,5 Stunden, unter Bildung einer homogenen Schmelze erschmolzen werden. Das erschmolzene Glas wird anschließend in Wasser abgeschreckt, d. h. gefrittet, und das erhaltene Glasgranulat wird nach Trocknen aufgemahlen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik wird insbesondere so vorgegangen, daß das erhaltene Granulat des erfindungsgemäßen Glases einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 900°C für eine Dauer von 30 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 2 Stunden, unterzogen wird. Vorzugsweise wird das hierbei eingesetzte Glas vor der Wärmebehandlung zu einem Pulver mit einer Korngröße von weniger als 90 µm gemahlen und gesiebt. Die thermische Behandlung kann auch durch die im Rahmen der Herstellung von geformten Dentalprodukten aus dem erfindungsgemäßen Glas erforderlichen Wärmebehandlungen, wie Sinterungsvorgänge, bewirkt werden.

Mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Gläser frei von Kristallen sind oder nur sehr vereinzelt Kristalle aufweisen. Hingegen enthalten die erfindungsgemäßen Glaskeramiken Kristalle, insbesondere Leucitkristalle, welche durch die gesteuerte Oberflächenkristallisation im Rahmen der thermischen Behandlung gebildet wurden. Vorzugsweise bilden die Leucitkristalle die Hauptkristallphase in den Glaskeramiken, und die mittlere Größe der Leucitkristalle beträgt vorzugsweise weniger als 5 µm bezogen auf die Anzahl der Kristalle.

Zusätzlich zu Leucitkristallen können je nach chemischer Zusammensetzung des eingesetzten Glases weitere Kristallphasen gebildet werden. Neben den verschiedenen Kristallphasen können auch mikroheterogene Entmischungsbereiche, d. h. verschiedene Glasphasen, vorliegen. Diese Bereiche sind im Rasterelektronenmikroskop als kleine mikroheterogene Tropfenglasphasen mit einer Größe von ca. 40 bis 250 nm erkennbar. Das Vorliegen dieser Tropfenglasphase oder von Kristallen beeinflußt die optischen Eigenschaften, wie z. B. Opaleszenz und Transluzenz, der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser kann vorzugsweise im Bereich von $8,0$ bis $18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, gemessen im Temperaturbereich von 100 bis 400°C, eingestellt werden. Es ist überraschend, daß trotz des hohen Gehalts von 52,5 bis 63,5 Gew.-% SiO_2 und ohne Zusatz von B_2O_3 den erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläsern sowohl hohe als auch niedrige Ausdehnungskoeffizienten verliehen werden können. Nach dem Stand der Technik ist zur Einstellung von niedrigen Ausdehnungskoeffizienten hingegen ein Zusatz von B_2O_3 in den meisten Fällen zwingend erforderlich.

Durch die Verwendung von einwertigen Netzwerkwanderionen, wie Kalium, Natrium und Lithium, und durch Einsatz von Fluor konnte die Verarbeitungstemperatur gesenkt werden. So können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken in Pulverform bei Temperaturen von vorzugsweise 640 bis 850°C zusammengesintert und damit verarbeitet werden.

Der hohe Gehalt an ZnO in den erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläsern trägt wesentlich zur guten chemischen Beständigkeit bei und reduziert im Vergleich zu ZrO_2 deren Viskosität. Darüber hinaus zeichnet sich ZnO durch eine ausgezeichnete physiologische Verträglichkeit aus.

Neben den zuvor erwähnten Komponenten können die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser außerdem Zusatzstoffe, wie z. B. Farbstoffe, insbesondere Farbpigmente, Oxide der 3d-Elemente oder Metallkolloide, oder Fluoreszenzstoffe, insbesondere mit d- und f-Elementen dotiertes Ytterbium-Silicat, enthalten. Weitere geeignete Zusatzstoffe zur Veränderung von z. B. den optischen und/oder thermischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser sind weitere Gläser, Keramiken, weitere Glaskeramiken, Trübungsstoffe und/oder Stabilisatoren.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser können entweder allein als Dentalmaterial oder als Bestandteil von Dentalmaterialien, wie z. B. Dentalkeramikpulvern, eingesetzt werden. Hierzu werden das erfindungsgemäße Glas und die erfindungsgemäße Glaskeramik jeweils vorzugsweise in Form eines Pulvers mit einer Teilchengröße von insbesondere weniger als 90 µm eingesetzt. Dieses Glaskeramik- oder Glaspulver eignet sich dabei in besonders vorteilhafter Weise als Korrekturmateriel für metallkeramische oder vollkeramische Dentalsuprastrukturen, wie z. B. eine Teilkrone, eine Krone oder eine Brücke. Für diesen Zweck wird das Pulver auf die gewünschten Stellen der Dentalsuprastruktur aufgebracht und bei Temperaturen von 640 bis 850°C in einem Vakuumofen zusammengesintert. Dabei können die Eigenschaften des Pulvers, wie z. B. thermischer Ausdehnungskoeffizient und optische Eigenschaften an die des jeweils aufgesinterten Basismaterials angepaßt werden.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die erfindungsgemäße Glaskeramik auch für sich als Schicht- oder Verblendmaterial für vollkeramische, metallische oder in Form von Legierungen vorliegende Dentalsuprastrukturen verwendet werden. Hierzu wird die gepulverte Glaskeramik mit Wasser vermischt und auf das metallische oder vollkeramische Substrat aufgebracht. Nach Formung der gewünschten Dentalrestauration, wie z. B. Brücke oder Krone, wird diese bei Temperaturen von 640 bis 850°C zu dem fertigen, geformten Dentalprodukt dichtgesintert. Dabei ist es von besonderem Vorteil, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik innerhalb eines breiten Bereichs variiert werden kann, und zwar auf $8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für ein Titansubstrat und ungefähr $16,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für ein Substrat aus Gold oder Legierung mit hohem Goldgehalt eingestellt und damit an den Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Substrats angepaßt werden kann.

Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser eine Kombination von niedriger Verarbeitungstemperatur, in einem breiten Bereich einstellbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und sehr gute chemische Beständigkeit aufweisen.

Als erfindungsgemäße geformte Dentalprodukte, die einen Gehalt an der erfindungsgemäßen Glaskeramik oder dem erfindungsgemäßen Glas aufweisen, kommen insbesondere Dentalrestaurationen, wie z. B. Kronen, Teilkronen und Brücken, in Frage.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 bis 18

Es wurden insgesamt 18 verschiedene erfindungsgemäße Glaskeramiken und 18 verschiedene erfindungsgemäße Gläser hergestellt. Sie hatten die in der Tabelle I angegebenen chemischen Zusammensetzungen. 5

Für einige der Glaskeramiken und Gläser sind in Tabelle II ausgewählte Eigenschaften angegeben, die an Probekörpern aus dem jeweiligen Glas oder der jeweiligen Glaskeramik bestimmt worden sind. Weiter finden sich in Tabelle II unter "Temperaturbehandlung" Angaben zu dem jeweils eingesetzten Ausgangsmaterial, für die Probekörper sowie Angaben zu einer etwaigen Wärmebehandlung des Ausgangsmaterials. Bei allen Ausgangsmaterialien, für die keine Wärmebehandlung angegeben ist, handelte es sich um erfindungsgemäße Gläser. Die Ausgangsmaterialien mit angegebener Wärmebehandlung waren erfindungsgemäße Glaskeramiken. Es ist jedoch zu beachten, daß im Falle des nicht-wärmebehandelten Glases Nr. 10 eine Umwandlung zu einer entsprechenden Glaskeramik eintrat, wenn dieses im in Tabelle II angegebenen Temperaturbereich zu Probekörpern gesintert wurde. 10 15

Die Tabelle II zeigt weiter, daß eine Glaskeramik in der Regel einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als ein Glas entsprechender chemischer Zusammensetzung hat.

Die Beispiele verdeutlichen wie durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung und durch etwaige Wärmebehandlung Glaskeramiken und Gläser mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden können. 20

Tabelle I

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Li ₂ O | CaO | BaO | MgO | ZnO | TiO ₂ | ZrO ₂ | SnO ₂ | P ₂ O ₅ | F |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| 1 | 57,0 | --- | 9,4 | 13,8 | 6,4 | 1,7 | 1,8 | 4,0 | --- | 4,1 | --- | 1,0 | --- | --- | 0,8 |
| 2 | 55,4 | 2,9 | 6,3 | 20,2 | 1,8 | 1,6 | 1,8 | 4,0 | --- | 4,0 | --- | 1,1 | --- | --- | 0,9 |
| 3 | 53,7 | 2,9 | 6,3 | 13,5 | 6,3 | 1,6 | 1,8 | 4,0 | --- | 4,0 | --- | 1,0 | --- | 4,0 | 0,9 |
| 4 | 58,3 | 9,7 | --- | 5,6 | 12,4 | 1,7 | 1,9 | 4,2 | --- | 4,2 | --- | 1,1 | --- | --- | 0,9 |
| 5 | 54,5 | 10,0 | --- | --- | 20,0 | 2,5 | --- | --- | 5,0 | 4,0 | 1,0 | 1,0 | --- | --- | 2,0 |
| 6 | 52,3 | 10,2 | --- | 8,7 | 9,6 | 2,6 | 1,3 | 3,7 | --- | 7,4 | 2,8 | 1,4 | --- | --- | --- |
| 7 | 54,7 | 10,8 | --- | 9,2 | 9,3 | 2,4 | 1,4 | 3,9 | --- | 7,8 | --- | 0,5 | --- | --- | --- |
| 8 | 60,3 | 10,0 | --- | 9,1 | 7,3 | 3,5 | 3,2 | 1,1 | --- | 4,4 | --- | 1,1 | --- | --- | --- |
| 9 | 57,6 | 9,5 | --- | 10,1 | 7,0 | 4,2 | 1,9 | 4,1 | --- | 4,1 | 0,5 | 1,0 | --- | --- | --- |
| 10 | 57,4 | 8,5 | 1,0 | 11,0 | 8,4 | 1,7 | 1,9 | 4,1 | --- | 4,1 | --- | 1,0 | --- | --- | 0,9 |
| 11 | 57,5 | 9,6 | --- | 9,7 | 9,4 | 1,7 | 1,9 | 4,1 | --- | 4,2 | --- | 1,0 | --- | --- | 0,9 |
| 12 | 56,0 | 8,4 | 1,0 | 10,9 | 8,3 | 1,6 | 1,8 | 4,1 | --- | 4,1 | --- | 1,4 | --- | 1,5 | 0,9 |
| 13 | 56,5 | 9,4 | --- | 13,8 | 6,4 | 1,7 | 1,8 | 4,4 | --- | 4,1 | --- | 1,0 | --- | --- | 0,9 |
| 14 | 63,3 | 10,5 | --- | --- | 9,2 | 4,9 | 0,9 | --- | 1,8 | 7,3 | --- | 1,1 | --- | --- | 1,0 |
| 15 | 58,8 | 9,8 | --- | --- | 10,5 | 2,7 | 0,9 | --- | 1,7 | 4,2 | --- | 1,1 | 9,4 | --- | 0,9 |
| 16 | 58,5 | 11,3 | --- | --- | 8,6 | 2,9 | 0,9 | --- | 1,7 | 4,2 | --- | 6,0 | 5,0 | --- | 0,9 |
| 17 | 58,3 | 13,0 | --- | --- | 8,6 | 2,9 | 0,9 | --- | 1,7 | 4,2 | --- | 5,5 | 4,0 | --- | 0,9 |
| 18 | 56,7 | 9,6 | --- | 12,8 | 9,2 | --- | 1,9 | 4,1 | --- | 3,6 | --- | 1,2 | --- | --- | 0,9 |

Tabelle II

| Bei- spiel Nr. | Temperatur- behandlung | Sintertemperatur oder -bereich zur Herstellung von Stäben für α -Messung | lin., therm. Ausdehnungs- koeffizient α [10^{-6} K^{-1}] (100 - 400°C) | T _g [°C] | Streu- bestän- digkeit. [%] (Massever- lust nach ISO 6872) | Optisches Verhalten |
|----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 1 | Glaspulver <90 μm 750°C, 2 h | 710°C/690°C | 12,1 | 461 | --- | transluzent |
| 2 | Glaspulver <90 μm | 740°C/720°C | 11,6 | 409 | 0,05 | sehr transluzent |
| 3 | Glaspulver <90 μm | 740°C/720°C | 12,1 | 464 | 0,02 | sehr transluzent |
| 4 | Glaspulver <90 μm | 730°C/710°C | 11,2 | 453 | 0,02 | sehr transluzent |
| 6 | Glaspulver <90 μm | 700°C/720°C | 11,9 | 407 | 0,05 | --- |
| 8 | Glaspulver <90 μm | 700°C/720°C | 11,3 | 400 | 0,01 | sehr transluzent |

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

| Bei- spiel Nr. | Temperatur- behandlung | Sintertemperatur oder -bereich zur Herstellung von Stäben für α -Messung | lin., therm. Ausdehnungs- koeffizient α [10^{-6} K^{-1}] (100 - 400°C) | T _g [°C] | Säurebestän- digkeit [%] (Massever- lust nach ISO 6872) | Optisches Verhalten |
|----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 10 | Glaspulver <90 μm | 720°C/700°C | 13,4 | 443 | 0,03 | sehr transluzent |
| 10 | Glaspulver <90 μm 750°C, 1 h | 720°C/740°C | 16,2 | 431 | 0,02 | transluzent |
| 11 | Glaspulver <90 μm | 730°C/710°C | 11,0 | 452 | 0,02 | sehr transluzent |
| 11 | Glaspulver <90 μm 750°C, 1 h | 710°C/690°C | 14,7 | 437 | 0,03 | transluzent |
| 12 | Glaspulver <90 μm | 740°C/720°C | 12,1 | 454 | 0,02 | sehr transluzent |
| 12 | Glaspulver <90 μm 750°C, 1 h | 740°C/720°C | 16,3 | 430 | 0,02 | transluzent opal |
| 12 | Fritte getempert 750°C, 1 h | 750°C | 11,7 | 449 | 0,02 | sehr translu- zent, opal |
| 13 | Glaspulver <90 μm 750°C, 30' | 750°C/730°C | 10,7 | 408 | 0,05 | transluzent |
| 15 | Glaspulver <90 μm | 780°C/800°C | 9,0 | 524 | 0,008 | transluzent |

Beispiel 19

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer erfindungsgemäßen Glaskeramik, die als tiefschmelzende Verblendkeramik oder als Korrekturmateriel von sowohl Verblend- als auch Vollkeramiken verwendet werden kann.

Zunächst wurde ein Ausgangsglas mit der in Tabelle I für Beispiel 10 angegebenen chemischen Zusammensetzung hergestellt. Dazu wurde ein Gemenge von Oxiden, Carbonaten und Fluoriden in einem Platin/Rhodium-Tiegel bei einer Temperatur von 1550 bis 1600°C während einer Homogenisierungszeit von ungefähr 2 Stunden erschmolzen. Die Glasschmelze wurde in Wasser abgeschreckt, und die gebildete Glasfritte wurde getrocknet und auf eine Korngröße von weniger als 90 µm aufgemahlen. Anschließend wurde das erhaltene Glaspulver eine Stunde lang bei 750°C wärmebehandelt, erneut aufgemahlen und auf eine Teilchengröße von weniger als 90 µm gesiebt. Mit dem erhaltenen Glaskeramikpulver wurden Prüfkörper hergestellt und die in Tabelle II unter Nr. 10 mit Wärmebehandlung, angegebenen Eigenschaften bestimmt.

Zur Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde aus dem Glaskeramikpulver ein stäbchenförmiger Grünkörper hergestellt, der in einem Vakuumbrennofen mit einer Aufheizrate von 60°C/min und einer Haltezeit von 1 Minute bei einer Temperatur von 720°C gebrannt wurde. Anschließend wurde ein Glanzbrand ohne Vakuum bei einer Endtemperatur von 740°C und einer Haltezeit von 1 Minute durchgeführt. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient für den erhaltenen Probekörper betrug $16,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, gemessen im Temperaturbereich von 100 bis 400°C. Damit ist der Ausdehnungskoeffizient dieser Glaskeramik an den von Legierungen mit hohem Goldgehalt angepaßt.

Auch bei der Herstellung von Plättchen anstelle von Stäben konnte die Glaskeramik bei einer sehr niedrigen Temperatur von nur 740°C zusammengesintert werden. Die Herstellung der Plättchen erfolgte in der Weise, daß aus dem Glaskeramikpulver ein Grünling in Plättchenform gebildet und dieser auf einem mit Quarzmehl bestrichenen Brenngutträger im Vakuumofen bei 740°C und einer Haltezeit von einer Minute gebrannt wurde. Die Aufheizrate des Vakuumofens betrug dabei 60°C/min.

Die Bestimmung der chemischen Beständigkeit der Glaskeramik durch Behandlung von gesinterten Plättchen mit 4%iger Essigsäure in einer Soxhlet-Apparatur gemäß ISO 6872 führte zu einem sehr geringen Masseverlust der Glaskeramik von nur 0,02%.

Durch den an Legierungen mit hohem Goldgehalt angepaßten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die sehr gute chemische Beständigkeit und die niedrige Verarbeitungstemperatur ist diese Glaskeramik besonders zum Aufsintern auf solche Legierungen sowie als Korrekturmateriel für Verblend- und Vollkeramiken geeignet.

Zur Erzielung von linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die auf alle derzeit üblichen goldhaltigen Dentallegierungen angepaßt sind, kann die Glaskeramik vorzugsweise mit anderen gepulverten erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläsern einer in Tabelle I angegebenen chemischen Zusammensetzung gemischt werden.

Beispiel 20

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer erfindungsgemäßen Glaskeramik, die als Korrekturmateriel für Vollkeramiken und insbesondere für Metallkeramiken eingesetzt werden kann.

Zunächst wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 11 angegebenen Zusammensetzung entsprechend der in Beispiel 19 beschriebenen Verfahrensweise erschmolzen und aufgemahlen. Das erhaltene Pulver wurde als Pulver I bezeichnet.

Weiter wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 12 angegebenen Zusammensetzung ebenfalls entsprechend der Verfahrensweise gemäß Beispiel 19 erschmolzen und gefrittet. Die getrocknete Fritte wurde dann eine Stunde lang bei 750°C wärmebehandelt und schließlich in einer Achatmühle aufgemahlen und auf eine Teilchengröße von weniger als 90 µm gesiebt. Das erhaltene Pulver wurde als Pulver II bezeichnet.

Durch geeignetes Mischen dieser zwei Pulver mit dem Glaskeramikpulver gemäß Beispiel 19 könnte der Ausdehnungskoeffizient in gewünschter Weise eingestellt und damit die erhaltene Mischung als Korrekturmateriel zum Aufsintern auf Metallkeramikkrönen mit sehr guten optischen Eigenschaften verwendet werden. Beispielsweise bestand eine geeignete Mischung aus 70 Gew.-% Pulver I, 15 Gew.-% Pulver II und 15 Gew.-% Pulver gemäß Beispiel 19, und diese Mischung hatte einen Ausdehnungskoeffizienten von $12,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Zur Verwendung als Korrekturmateriel wurde diese Mischung auf die zu korrigierende Stelle einer Metallkeramikkrone aufgebracht, und die Krone wurde bei einer Temperatur von 640°C gebrannt, wobei ab 580°C unter Vakuum gearbeitet wurde, die Aufheizrate 60°C/min und die Haltezeit eine Minute betrug. Die fertige Krone hatte an der korrigierten Stelle ein sehr transluzentes und insbesondere im Schneidebereich leicht opaleszentes Aussehen und wirkte dadurch lebhaft.

Bei einer Temperatur von 730°C und einer Haltezeit von einer Minute konnten aus dieser Mischung Plättchen auf Quarzmehl gebrannt werden. Außerdem zeigten gemäß ISO 6872 hergestellte und geprüfte Plättchen aus dieser Mischung eine sehr gute Säurebeständigkeit von lediglich 0,02% Masseverlust.

Beispiel 21

Dieses Beispiel beschreibt eine erfindungsgemäße Glaskeramik, die als Korrekturmateriel für Verblendkeramiken und insbesondere für Vollkeramikkrönen verwendet werden kann.

Zunächst wurde ein Glas mit der in Tabelle 1 für Beispiel 13 angegebenen chemischen Zusammensetzung gemäß der in Beispiel 19 beschriebenen Verfahrensweise erschmolzen und gemahlen. Das erhaltene Glaspulver

wurde dann 30 Minuten lang bei 750°C wärmebehandelt. Die Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramik sind in Tabelle II unter Nr. 13 angegeben.

Durch geeignetes Mischen eines Pulvers dieser Glaskeramik mit dem Pulver I gemäß Beispiel 20 konnte der Ausdehnungskoeffizient so eingestellt werden, daß die erhaltene Mischung als Korrekturmateriel zum Aufsitzen auf vollkeramische Kronen verwendet werden konnte. Eine für diesen Zweck geeignete Mischung enthielt 80 Gew.-% des Glaskeramikpulvers und 20 Gew.-% Glaspulver I gemäß Beispiel 20 und hatte einen Ausdehnungskoeffizienten von $16,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, gemessen im Bereich von 100 bis 400°C.

Beispiel 22

Dieses Beispiel beschreibt ein erfindungsgemäßes Glas, das einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, gemessen im Bereich von 100 bis 500°C, aufweist und demgemäß für Titanlegierungen als Verblendmaterial oder Korrekturmateriel verwendet werden kann. Das Glas besitzt eine Verarbeitungstemperatur, d. h. eine Sinterungstemperatur, von weniger als 880°C.

Zu seiner Herstellung wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 16 angegebenen chemischen Zusammensetzung gemäß der in Beispiel 19 angegebenen Verfahrensweise erschmolzen und aufgemahlen. Die Herstellung von Prüfkörpern erfolgte entsprechend Beispiel 19, wobei jedoch die Brenntemperatur zur Herstellung der stäbchenförmigen Prüfkörper für die Messung des Ausdehnungskoeffizienten beim ersten Brand 850°C betrug und der Glanzbrand bei 830°C durchgeführt wurde. Für die so hergestellten stäbchenförmigen Prüfkörper wurde ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, gemessen im Temperaturbereich von 100 bis 500°C, bestimmt.

Die Brenntemperatur von Plättchen auf Quarzmehl betrug lediglich 850°C, und gemäß ISO 6872 hergestellte und untersuchte Plättchen aus dem Glas zeigten eine sehr gute Säurebeständigkeit von lediglich 0,01% Masseverlust. Außerdem besaßen aus dem Glas gebrannte Plättchen eine sehr hohe Transluzenz.

Patentansprüche

1. Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:

| Komponente | Gew.-% |
|-------------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 52,0 bis 63,5 |
| Me(III) ₂ O ₃ | 8,5 bis 13,0 |
| K ₂ O | 0 bis 20,5 |
| Na ₂ O | 1,5 bis 20,0 |
| Li ₂ O | 0 bis 5,0 |
| ZnO | 3,6 bis 8,0 |
| Me(II)O | 2,5 bis 6,5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ | 0,5 bis 6,0 |
| SnO ₂ | 0 bis 9,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 bis 4,0 |
| F | 0 bis 2,0 |

wobei

a) die angegebene Menge Me(III)₂O₃ aus 0 bis 13 Gew.-% Al₂O₃ und 0 bis 9,5 Gew.-% La₂O₃; und

b) die angegebene Menge Me(II)O aus 0 bis 3,5 Gew.-% CaO, 0 bis 4,5 Gew.-% BaO und 0 bis 5,0 Gew.-% MgO

gebildet ist.

2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen von einigen Komponenten unabhängig von einander wie folgt sind:

| <u>Komponente</u> | | <u>Gew.-%</u> | | |
|--------------------------------|---------------------------|---------------|----------|----|
| SiO ₂ | | 52,0 | bis 61,0 | 5 |
| Al ₂ O ₃ | | 8,5 | bis 11,0 | |
| La ₂ O ₃ | | 0 | bis 2,0 | |
| K ₂ O | | 0 | bis 15,0 | 10 |
| Na ₂ O | | 6,0 | bis 15,0 | |
| Li ₂ O | | 0 | bis 4,0 | |
| ZnO | 3,6 bis 7,0, insbesondere | 4,0 | bis 7,0 | 15 |
| CaO | | 0,5 | bis 3,5 | |
| BaO | | 1,0 | bis 4,5 | |
| TiO ₂ | | 0 | bis 2,8 | 20 |
| ZrO ₂ | | 0,5 | bis 5,0 | |
| P ₂ O ₅ | | 0 | bis 2,0 | 25 |

3. Glaskeramik nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei von B₂O₃ ist.
4. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Leucitkristalle aufweist.
5. Glaskeramik nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Leucitkristalle eine mittlere Größe von weniger als 5 µm haben, bezogen auf die Anzahl der Kristalle.
6. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 8,0 bis 18,7 × 10⁻⁶ K⁻¹, gemessen im Bereich von 100 bis 400°C, hat.
7. Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas hergestellt wird, welches die Komponenten gemäß Anspruch 1 enthält, und das hergestellte Glas anschließend einer Wärmebehandlung bei 600 bis 900°C über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 5 Stunden unterworfen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das hergestellte Glas vor der Wärmebehandlung zu einem Pulver mit einer Korngröße von weniger als 90 µm gemahlen und gesiebt wird.
9. Alkali-Zink-Silicat-Glas, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponenten gemäß Anspruch 1 enthält.

- Leerseite -